

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-025124
 (43)Date of publication of application : 28.01.1997

(51)Int.CI. C01G 29/00
 H01B 3/00
 H01B 3/12
 H01B 12/06
 H01B 13/00
 H01L 39/24

(21)Application number : 07-173438 (71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP
 (22)Date of filing : 10.07.1995 (72)Inventor : ATSUGI TSUTOMU
 YONEZAWA MASA
 OGI KATSUMI

(54) COMPOSITION FOR FORMING THIN FILM OF BISMUTH-CONTAINING FERROELECTRIC SUBSTANCE, THIN FILM OF BISMUTH-CONTAINING FERROELECTRIC SUBSTANCE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain high residual polarization and to reduce the fatigue of a film without producing a thermally harmful effect on a substrate by substituting Ba and/or Pb for a part of Sr in a compsn. for an Sr-Bi-Ta ferroelectric substance.

SOLUTION: Metallic compds. are mixed in an org. solvent so that the molar ratio among the metals in the resultant soln. is represented by A:B:C=X:Y:Z (where A is Sr and Ba and/or Pb, B is Bi, C is Ta and/or Nb, $0.4 \leq X \leq 1.0$, $1.5 \leq Y \leq 3.5$ and z=2) and the molar ratio among Sr, Ba and Pb is represented by Sr:Ba:Pb=a:b:c (where $0.7X \leq a \leq X$ and $0 < b+c \leq 0.3X$). The resultant compsn. for a thin film of a Bi-contg. ferroelectric substance is applied on a substrate, dried and calcined.

These processes are repeated several times until the desired film thickness is attained and the formed thin film is fired and crystallized to obtain the objective thin film of a Bi-contg. ferroelectric substance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3106913

[Date of registration] 08.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 12.12.2001

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-25124

(43)公開日 平成9年(1997)1月28日

| (51)Int.Cl ⁸ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------|-------|--------|--------------|---------|
| C 01 G 29/00 | | | C 01 G 29/00 | |
| H 01 B 3/00 | | | H 01 B 3/00 | F |
| 3/12 | 3 1 8 | | 3/12 | 3 1 8 |
| 12/06 | Z A A | | 12/06 | Z A A |
| 13/00 | 5 6 5 | | 13/00 | 5 6 5 D |

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|----------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平7-173438 | (71)出願人 | 000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)7月10日 | (72)発明者 | 厚木 勉 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内 |
| | | (72)発明者 | 米澤 政 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内 |
| | | (72)発明者 | 小木 勝実 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 重野 剛 |

(54)【発明の名称】 B_i系強誘電体薄膜形成用組成物並びにB_i系強誘電体薄膜及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 成膜前の高温プロセスを必要とせずに、残留分極値が大きく、膜疲労のない、良好な電気特性を有するB_i系強誘電体薄膜を形成する。

【解決手段】 金属組成比が{Sr, (Ba, Pb)}_xBi_y(Ta及び/又はNb), (ただし、0.4≤X<1.0, 1.5≤Y≤3.5, Z=2, 0.7X≤a<X, 0<b+c≤0.3X)のB_i系強誘電体薄膜形成用組成物。この組成物を基板上に塗布し、乾燥及び仮焼成を目的の膜厚になるまで複数回繰り返した後、焼成して結晶化させる。

【効果】 0.4≤X<1とすることで、残留分極が大きく、膜疲労の少ない強誘電体膜が提供される。SrのBa置換で抗電界を小さくできる。SrのPb置換で残留分極を大きくできる。TaのNb置換で残留分極を多少大きくできる。多数回の高温プロセスを必要とすることなく、従って基板に熱的な影響を及ぼすことなく強誘電性で残留分極が大きく膜疲労の少ない強誘電体薄膜を製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶液中の金属組成比（モル比）がA : B : C = X : Y : Zで表され（ただし、AはSrとBa及び／又はPb、BはBi、CはTa及び／又はNbを示す。）、 $0.4 \leq X < 1.0$ 、 $1.5 \leq Y \leq 3.5$ 、Z = 2であり、Sr : Ba : Pb = a : b : cで表したときに、 $0.7X \leq a < X$ 、 $0 < b + c \leq 0.3X$ となるように有機溶媒中に金属化合物を混合してなるBi系強誘電体薄膜形成用組成物。

【請求項2】 請求項1の組成物を基板上に塗布し、乾燥及び仮焼成を目的の膜厚になるまで複数回繰り返した後、焼成して結晶化させて得られることを特徴とするBi系強誘電体薄膜。

【請求項3】 請求項1の組成物を基板上に塗布し、乾燥及び仮焼成を目的の膜厚になるまで複数回繰り返した後、焼成して結晶化させて得られることを特徴とするBi系強誘電体薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体メモリや光スイッチ等に用いられるBi系強誘電体薄膜形成用組成物並びにBi系強誘電体薄膜及びその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、Sr, Ba, Pb, Bi, Ta, Nbを含む誘電体組成としてはSrBi₂Ta₂O₉, BaBi₂Ta₂O₉, PbBi₂Nb₂O₉等が知られている。これらのうち、特に、SrBi₂Ta₂O₉材料は薄膜化した際に、PZTに見られるような分極反転を繰り返すと分極が小さくなるという膜疲労が少ないとから、半導体メモリに組み込むことによって、そのヒステリシス特性を利用した不揮発性メモリへ応用することが考えられている。

【0003】このSrBi₂Ta₂O₉の分極値は、バルクの分極値でPr = 5.8 μC/cm²である。将来、強誘電体材料が高集積化された時に必要とされる残留分極値は256Mbで2Pr = 15 μC/cm²以上といわれており、従って、膜疲労がより一層低減された薄膜を得るためににはこの材料の残留分極値の改善が望まれる。

【0004】このSrBi₂Ta₂O₉薄膜の形成方法として、PCT公開公報WO94/10702には、組成比をSr : Bi : Ta = 1 : 2.4 : 2として前駆体溶液を調製した後、成膜、乾燥、仮焼を繰り返して結晶化を行うことが記載されている。ここで20%のBi過剰分は結晶化熱処理時に拡散或いは蒸発するBi分を補うためである。使用する基板（例えば、Pt/Ti/SiO₂基板など）は、成膜前に成膜終了プロセスまでにかける最高温度かそれ以上で一度焼成を行っている。また、上記特性を満たす電気特性を得るために仮焼

温度は700°C位である。

【0005】なお、従来の(Sr, Ba, Pb)-Bi-(Ta, Nb)系誘電体形成用組成物の組成は(Sr, Ba, Pb) : Bi : (Ta, Nb) = 1 : 1.8 ~ 4 : 2であり（即ち、(Sr, Ba, Pb) = 1）、(Sr, Ba, Pb) < 1の組成の報告例はない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来にあっては、成膜前の基板熱処理の温度と、成膜乾燥後の仮焼温度が高く（即ち、良好な電気特性を得るには、いずれも700 ~ 800°C程度）、このため、基板への熱的ダメージは相当に大きい。例えば、Pt/Ti/SiO₂、又はPt/Ta/SiO₂基板を800°Cで焼成した場合には、表面の金属光沢が失われ、TaやTiが析出すると共に、酸化により表面が荒れる現象が発生する。

【0007】本発明は、上記従来の問題点を解決し、残留分極値が大きく、膜疲労がない、良好な電気特性を有するBi系強誘電体薄膜を、成膜前の高温プロセスを必要とせずに形成することができるBi系強誘電体薄膜形成用組成物並びにBi系強誘電体薄膜及びその形成方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のBi系強誘電体薄膜形成用組成物は、溶液中の金属組成比（モル比）がA : B : C = X : Y : Zで表され（ただし、AはSrとBa及び／又はPb、BはBi、CはTa及び／又はNbを示す。）、 $0.4 \leq X < 1.0$ 、 $1.5 \leq Y \leq 3.5$ 、Z = 2であり、Sr : Ba : Pb = a : b : cで表したときに、 $0.7X \leq a < X$ 、 $0 < b + c \leq 0.3X$ となるように有機溶媒中に金属化合物を混合してなることを特徴とする。

【0009】本発明のBi系強誘電体薄膜は、請求項1の組成物を基板上に塗布し、乾燥及び仮焼成を目的の膜厚になるまで複数回繰り返した後、焼成して結晶化させて得られることを特徴とする。

【0010】本発明のBi系強誘電体薄膜の形成方法は、請求項1の組成物を基板上に塗布し、乾燥及び仮焼成を目的の膜厚になるまで複数回繰り返した後、焼成して結晶化させて得られることを特徴とする。

【0011】本発明に係る金属組成は、従来提供されているSr-Bi-Ta系の強誘電性を向上させるために、組成中のSrの一部をBa及び／又はPbで置換すると共に、更に場合により、Taの一部又は全部をNbで置換したものであり、このような組成の組成物を用いることにより、成膜前の基板熱処理を行うことなく、また、低い成膜時仮焼成温度にて、従って、基板に熱的悪影響を及ぼすことなく、残留分極が大きく、膜疲労の少ない高特性強誘電性Bi系強誘電体を製造することが可能とされる。

【0012】即ち、本来、化学量論比は例えばSr-B

3

$i-Ta$ 系では $Sr : Bi : Ta = 1 : 2 : 2$ であるが、強誘電性を向上させるため液組成で Sr の組成比 X を 1 より小さくかつ 0.4 以上とすることで、残留分極が大きく、膜疲労の少ない強誘電体膜が提供される。

【0013】また、 Sr の一部を Ba で置き換えることにより、抗電界を小さくする作用が奏されるが、この割合が Pb との合計で X に対して 0.3 を超えると、残留分極も低下してしまう。 Sr の一部を Pb で置換した場合は、残留分極を大きくする作用が奏されるが、抗電界も大きくしてしまう他に、 Pb 系では膜疲労の問題が発生する。このため、 Pb 及び／又は Ba の割合は X に対して 0.3 以下とする。

【0014】 Bi は少ないと良好な特性が得られないが、多くしすぎると膜がリーキーとなる。

【0015】更に、 Ta を Nb で置換した場合には、残留分極の若干の改善がみられる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0017】本発明の Bi 系強誘電体薄膜形成用組成物において、 $A : B : C = X : Y : Z$ (ただし、 A は Sr と Ba 及び／又は Pb 、 B は Bi 、 C は Ta 及び／又は Nb を示す。) で表される溶液中の金属組成比 (モル比) で、 X が 0.4 以上 1 未満であるため、残留分極が大きく、膜疲労の少ない強誘電体膜が得られる。 X が 0.4 未満であると残留分極が著しく低下する。

【0018】 Y が 1.5 未満では良好な特性が得られず、3.5 を超えると膜がリーキーとなるため、 $1.5 \leq Y \leq 3.5$ とする。

【0019】 Z は $Sr - Bi - Ta$ 系の化学量論比で $Z = 2$ とする。

【0020】 Sr の一部を Ba で置換することにより抗電界を小さくする作用が得られるが、この置換割合が過度に多いと残留分極の低下を引き起す。また、 Sr の一部を Pb で置換することにより、残留分極の増大が図れるが、この置換割合が過度に大きいと抗電界も増大する。このため、 Ba 及び／又は Pb の置換割合は、 $Sr : Ba : Pb = a : b : c$ で表したときに、 $0.7X \leq a < X$ 、 $0 < b + c \leq 0.3X$ となるようにする。

【0021】更に、 Ta の一部又は全部を Nb で置換することにより残留分極を大きくすることができる。この置換割合は、特に、 $Ta : Nb = m : 1 - m$ で表したときに、 m は $0 \leq m \leq 0.7$ の範囲であることが好ましい。

【0022】このような本発明の Bi 系強誘電体薄膜形成用組成物は、上記金属組成比が得られるように、有機溶媒中に金属の有機化合物及び／又は無機化合物を添加混合することにより容易に調製することができる。

【0023】なお、本発明の Bi 系強誘電体薄膜形成用組成物に用いられる有機溶媒としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等の酢酸エス

4

テル類、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール等のアルコール類が挙げられる。

【0024】また、 Sr 化合物としては、オクチル酸ストロンチウム、 n -ヘキサン酸ストロンチウム、2-エチル酔酸ストロンチウム、 i -吉草酸ストロンチウム等のストロンチウムのカルボン酸塩や、ストロンチウムエトキシド、ストロンチウムプロポキシド、ストロンチウム2-メトキシエトキシド等のストロンチウムアルコキシド類等が、 Ba 化合物としてはオクチル酸バリウム、 n -ヘキサン酸バリウム、2-エチル酔酸バリウム、 i -吉草酸バリウム等のカルボン酸塩や、バリウムエトキシド、バリウムプロポキシド、バリウム-2-メトキシエトキシド等のアルコキシド等が、 Pb 化合物としてはオクチル酸鉛、 n -ヘキサン酸鉛、2-エチル酔酸鉛、 i -吉草酸鉛、酢酸鉛等のカルボン酸塩や、鉛エトキシド、鉛プロポキシド、鉛ブトキシド等のアルコキシド等が、 Bi 化合物としては、オクチル酸ビスマス、 n -ヘキサン酸ビスマス、2-エチル酔酸ビスマス、 i -吉草酸ビスマス等のビスマスのカルボン酸塩等の有機 Bi 化合物、硝酸ビスマス等の無機 Bi 化合物が、 Ta 化合物としては、タンタルエトキシド、タンタルプロポキシド、タンタルブトキシド、タンタル2-メトキシエトキシド等のタンタルのアルコキシドやオクチル酸タンタル、 n -ヘキサン酸タンタル、2-エチル酔酸タンタル、 i -吉草酸タンタル等のタンタルのカルボン酸塩等が、また、 Nb 化合物としては、ニオブエトキシド、ニオブプロポキシド、ニオブブトキシド、ニオブ-2-メトキシエトキシド等のアルコキシドや、オクチル酸ニオブ、 n -ヘキサン酸ニオブ、2-エチル酔酸ニオブ、 i -吉草酸ニオブ等のカルボン酸等が挙げられる。

【0025】これらの金属化合物は、組成物中の酸化物換算の合計濃度が 5～15 重量%となるように、前記有機溶媒に混合される。

【0026】なお、本発明の Bi 系強誘電体薄膜形成用組成物においては、上記金属化合物の他、特性向上のための添加剤として、イオン半径の近い希土類元素、例えば、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Eu 、 Tb 、 Dy 、 Er 、 Yb 等の化合物を含有していても良い。この場合、これらの添加剤の添加量は、 Ta 或いは Nb に対してモル比で 0 以上 0.15 倍モル以下とするのが好ましい。

【0027】本発明の Bi 系強誘電体薄膜は、本発明の形成方法に従って、このような Bi 系強誘電体薄膜形成用組成物を、基板上に塗布し、乾燥及び仮焼成を目的の膜厚になるまで複数回繰り返した後、焼成して結晶化させることにより製造される。

【0028】ここで、基板としては、 $Pt / Ti / SiO_2 / Si$ 基板、 $Pt / Ta / SiO_2 / Si$ 基板、 $Pt / SiO_2 / Si$ 基板、 $Ir / IrO_2 / Si$ 基板、 $Pt / TiN / SiO_2 / Si$ 基板、 $Pt / Ir / SiO_2 / Si$ 基板、 $(Pt - Ir$ 合金) / IrO_2 / Si

基板、Pt/Ir/IrO_x/Si基板等を用いることができる。

【0029】本発明によれば、これらの基板は熱処理を行ふことなく、成膜に供することができる。

【0030】基板へのBi系強誘電体薄膜形成用組成物の塗布方法としてはスピンコート法、ディップコート法、噴霧法等を採用することができ、所定の膜厚のBi系強誘電体薄膜が得られるように、繰り返し塗布、乾燥及び仮焼成を行う。本発明においては、この仮焼成は、200~600°C、特に200~400°Cの低温で1~30分程度行えれば良い。

【0031】Bi系強誘電体薄膜形成用組成物を、基板上に、所望の膜厚に塗布、乾燥及び仮焼成した後は、本焼成を行って結晶化させる。本発明においては、この本焼成は、酸化雰囲気中にて、600~900°C、特に600~800°Cで20分~2時間行う。これにより、残留分極値が大きく、膜疲労の少ない、高誘電特性のBi系強誘電体薄膜を、高温プロセスを必要とすることなく、容易に形成することができる。

【0032】なお、このようにして製造される本発明のBi系強誘電体薄膜の膜厚は、10nm~1μm、特に80~800nmであることが好ましい。この膜厚が10nm未満では薄すぎるため絶縁性を得にくく、1μmを超えると粒成長が激しく表面が粗れるため、10nm~1μmの範囲とするのが好ましい。

【0033】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0034】なお、以下の実施例及び比較例において、薄膜形成用組成物の有機溶媒としては、酢酸イソアミル*30

(Sr,Ba)-Bi-(Ta,Nb)系

*を用い、金属化合物としては下記のものを用い、各化合物は、組成物中の酸化物換算の合計濃度が10重量%となるように所定の組成比で混合した。

【0035】

Sr化合物：オクチル酸ストロンチウム

Ba化合物：オクチル酸バリウム

Pb化合物：オクチル酸鉛

Bi化合物：オクチル酸ビスマス

Ta化合物：タンタルエトキシド

Nb化合物：ニオブエトキシド

実施例1~16、比較例1~20

各金属化合物を表1~3に示す金属組成となるように混合して薄膜形成用組成物を調製し、この組成物をPt/Ta/SiO_x/Si基板上に表1~3に示す回数スピンコート法による塗布、乾燥及び仮焼を繰り返し行った。仮焼条件は表1~3に示す通りである。

【0036】その後、酸素雰囲気中にて表1~3に示す条件で焼成して結晶化を行って、表1~3に示す膜厚のBi系強誘電体薄膜を得た。

【0037】この薄膜上に、真空蒸着法により上部電極として金を蒸着し、その後、800°Cで10分間アニール処理を行って試料とした。

【0038】各試料の残留分極、抗電界及び膜疲労特性(10¹⁰回反転後の残留分極の初期値に対する割合(%)を調べ、結果を表1~3に示した。

【0039】表1~3より、本発明のBi系強誘電体薄膜は、残留分極が大きく、抗電界も良好な値であり、膜疲労が少ないことが明らかである。

【0040】

【表1】

| 例 | 溶液組成比 (Sr:Ba):Bi:(Ta:Nb)=(a:b):X:Y:(m:n):Z aX:bX:Y:m:n:Z | | | | | | | 塗布、乾燥 及び仮焼成 繰り返し 回数(回) | 仮焼成条件 | | 結晶化条件 | | 膜厚 (Å) | 残留分極 (μC/cm ²) 2Pr | 抗電界 (kV/cm) 2Ec | 膜疲労特性 (%) | |
|-----|--|-----------|-----|-----|-----------|-----------|-----|---------------------------------|------------|-----------|------------|-----------|-----------|--------------------------------------|-----------------------|--------------|----|
| | a (Sr) | b (Ba) | X | Y | m (Ta) | n (Nb) | Z | | 温度 (°C) | 時間 (分) | 温度 (°C) | 時間 (分) | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 実施例 | 1 | 0.9 | 0.1 | 0.8 | 2.1 | 1 | 0 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2020 | 14 | 69 | 98 |
| | 2 | 0.8 | 0.2 | 0.8 | 2.3 | 0.5 | 0.5 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2100 | 13 | 65 | 96 |
| | 3 | 0.7 | 0.3 | 0.8 | 1.9 | 0 | 1 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2130 | 13 | 66 | 97 |
| | 4 | 0.7 | 0.3 | 0.6 | 2.6 | 1 | 0 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 1980 | 11 | 60 | 94 |
| | 5 | 0.8 | 0.2 | 0.6 | 3.2 | 0.5 | 0.5 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2300 | 13 | 70 | 95 |
| | 6 | 0.9 | 0.1 | 0.6 | 1.9 | 0 | 1 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2210 | 10 | 62 | 92 |
| 比較例 | 1 | 0.6 | 0.4 | 0.9 | 2.1 | 1 | 0 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2030 | 9 | 60 | 98 |
| | 2 | 0.5 | 0.5 | 0.9 | 2.4 | 0.5 | 0.5 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2090 | 5 | 20 | 92 |
| | 3 | 0.1 | 0.9 | 0.9 | 3.1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2160 | 1 | 2 | 94 |
| | 4 | 0.9 | 0.1 | 0.2 | 2.8 | 1 | 0 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2310 | 2 | 1 | 91 |
| | 5 | 0.8 | 0.2 | 0.2 | 2.6 | 0.5 | 0.5 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2090 | 2 | 3 | 93 |
| | 6 | 0.7 | 0.3 | 0.2 | 2.2 | 0 | 1 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2150 | 1 | 4 | 95 |
| | 7 | 0.8 | 0.2 | 0.9 | 1.0 | 0.5 | 0.5 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2160 | 4 | 5 | 98 |
| | 8 | 0.8 | 0.2 | 0.9 | 4.2 | 0.5 | 0.5 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2000 | 薄膜がリーキーで測定不能 | | |

【0041】

【表2】

(Sr,Pb)-Bi-(Ta,Nb)系

| 例 | 溶液組成比 | | | | | | | 被布、乾燥 及び仮焼成 繰り返し 回数(回) | 仮焼成条件 | | 結晶化条件 | | 膜厚 (Å) 2Pr | 残留分極 (μ C/cm ²) 2Ec | 抗電界 (kV/cm) 2Ec | 膜疲労特性 (%) |
|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|----|------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------|
| | a (Sr) | b (Pb) | c (Bi) | X (Ta) | Y (Nb) | m (Ta) | n (Nb) | | 温度 (°C) 時間 (分) | 温度 (°C) 時間 (分) | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 実施例 | 7 | 0.9 | 0.1 | 0.9 | 2.2 | 1 | 0 | 2 | 400 | 10 | 800 | 60 | 1990 | 18 | 72 | 98 |
| | 8 | 0.8 | 0.2 | 0.9 | 2.3 | 0.5 | 0.5 | 2 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2210 | 30 | 80 | 94 |
| | 9 | 0.7 | 0.3 | 0.9 | 2.5 | 0 | 1 | 2 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2050 | 24 | 90 | 90 |
| | 10 | 0.7 | 0.3 | 0.5 | 3.0 | 1 | 0 | 2 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2300 | 14 | 70 | 92 |
| | 11 | 0.8 | 0.2 | 0.5 | 2.8 | 0.5 | 0.5 | 2 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2250 | 14 | 73 | 92 |
| | 12 | 0.9 | 0.1 | 0.5 | 2.6 | 0 | 1 | 2 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2130 | 12 | 70 | 96 |
| 比較例 | 9 | 0.6 | 0.4 | 0.8 | 2.5 | 1 | 0 | 2 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2190 | 26 | 80 | 79 |
| | 10 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 3.1 | 0.5 | 0.5 | 2 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2090 | 28 | 82 | 60 |
| | 11 | 0.1 | 0.9 | 0.8 | 2.7 | 0 | 1 | 2 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2200 | 29 | 100 | 92 |
| | 12 | 0.9 | 0.1 | 0.2 | 3.0 | 1 | 0 | 2 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2010 | 4 | 11 | 96 |
| | 13 | 0.8 | 0.2 | 0.2 | 3.1 | 0.5 | 0.5 | 2 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2230 | 3 | 12 | 94 |
| | 14 | 0.7 | 0.3 | 0.2 | 3.2 | 0 | 1 | 2 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2290 | 2 | 10 | 88 |
| | 15 | 0.9 | 0.1 | 0.9 | 1.0 | 0.5 | 0.5 | 2 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2110 | 4 | 9 | 92 |
| | 16 | 0.9 | 0.1 | 0.9 | 4.0 | 0.5 | 0.5 | 2 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2110 | 薄膜がリーキーで測定不能 | | |

【0042】

＊＊【表3】

(Sr,Ba,Pb)-Bi-(Ta,Nb)系

| 例 | 溶液組成比 | | | | | | | 被布、乾燥 及び仮焼成 繰り返し 回数(回) | 仮焼成条件 | | 結晶化条件 | | 膜厚 (Å) 2Pr | 残留分極 (μ C/cm ²) 2Ec | 抗電界 (kV/cm) 2Ec | 膜疲労特性 (%) | | |
|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|----|------------------|---------------------------------------|-----------------------|--------------|----|----|
| | a (Sr) | b (Ba) | c (Pb) | X (Ta) | Y (Nb) | m (Ta) | n (Nb) | | 温度 (°C) 時間 (分) | 温度 (°C) 時間 (分) | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 実施例 | 13 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 0.9 | 2.2 | 1.0 | 0 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2030 | 20 | 72 | 96 |
| | 14 | 0.7 | 0.2 | 0.1 | 0.9 | 2.6 | 0.5 | 0.5 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2050 | 18 | 80 | 94 |
| | 15 | 0.9 | 0.05 | 0.05 | 0.5 | 1.9 | 0 | 1.0 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2100 | 12 | 75 | 98 |
| | 16 | 0.7 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 2.8 | 0.5 | 0.5 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2110 | 10 | 70 | 91 |
| 比較例 | 17 | 0.5 | 0.2 | 0.3 | 0.9 | 2.4 | 1.0 | 0 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2060 | 22 | 76 | 88 |
| | 18 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | 2.2 | 0.5 | 0.5 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2140 | 4 | 60 | 92 |
| | 19 | 0.8 | 0.1 | 0.1 | 0.8 | 0.9 | 0 | 1.0 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2200 | 2 | 15 | 94 |
| | 20 | 0.7 | 0.2 | 0.1 | 0.9 | 4.2 | 0.5 | 0.5 | 2 | 3 | 400 | 10 | 800 | 60 | 2120 | 薄膜がリーキーで測定不能 | | |

【0043】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、高温プロセスを必要とすることなく、従って、基板に熱的な悪影響を及ぼすことなく、強誘電性で残留分極が大きく、膜疲労の少ない高特性Bi系強誘電体薄膜を形成す※

※ 組立ができる。

【0044】本発明のBi系強誘電体薄膜を半導体メモリ等に使用した場合には、膜疲労のない優れたデバイスを作製することが可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.°

識別記号 庁内整理番号

H01L 39/24

F I

H01L 39/24

技術表示箇所

B